

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-171926

(43)Date of publication of application : 28.07.1987

(51)Int.Cl.

C01G 49/08

(21)Application number : 61-009970

(71)Applicant : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC

(22)Date of filing : 22.01.1986

(72)Inventor : YAMADA HIDEO  
SANO KOZO

## (54) PRODUCTION OF MAGNETITE FINE POWDER

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain magnetite fine particles of submicron having particle size distribution with small variability industrially advantageously, by subjecting an iron carbonyl compound to gaseous-phase thermal decomposition in the presence of oxygen.

CONSTITUTION: Vapor of an iron carbonyl compound (e.g., iron pentacarbonyl) is sent to a reactor by an inert gas (e.g., carbon dioxide or argon), blended with oxygen, heated and thermally decomposed in a gaseous phase. Then, formed magnetite fine particles are gathered by a collector to give the aimed magnetite fine particles. The amount of oxygen blended is properly about 0.75W3.25mol based on 1mol iron, metallic iron is formed when the amount of oxygen is small and trivalent iron oxide such as hematite, etc., are formed when the amount is large. The reaction temperature is properly  $\geq$ about 300°C and too low temperature produces metallic iron as a by-product.

## ⑪ 公開特許公報(A)

昭62-171926

⑫ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)7月28日

C 01 G 49/08

Z-7202-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 マグネタイト微粒子の製造方法

⑮ 特 願 昭61-9970

⑯ 出 願 昭61(1986)1月22日

⑰ 発 明 者 山 田 英 男 新潟市太夫浜字新割182番地 三菱瓦斯化学株式会社新潟  
研究所内⑱ 発 明 者 佐 野 浩 三 新潟市太夫浜字新割182番地 三菱瓦斯化学株式会社新潟  
研究所内

⑲ 出 願 人 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

⑳ 代 理 人 弁理士 小堀 貞文

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

マグネタイト微粒子の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

鉄カルボニル化合物を酸素共存下、熱分解する  
ことを特徴とするマグネタイト微粒子の製造方  
法

## 3. 発明の詳細な説明

(発明の技術分野)

本発明はマグネタイト微粒子の製造方法に関  
する。更に詳しくは鉄カルボニル化合物を酸素  
共存下、熱分解することを特徴とするマグネタ  
イト微粒子の製造方法に関する発明である。

(従来の技術)

マグネタイトをはじめヘマタイト、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$   
等のサブミクロンの酸化鉄微粉末およびその原  
料粉の製造法には大別して塩化鉄、硫酸鉄等の  
水溶液から結晶を沈澱させる液相法と塩化第二  
鉄、鉄カルボニル化合物等の蒸気を酸化し、生  
成した微粉末を捕集する気相法がある。酸化鉄微粉末は主に液相法によって製造され  
ているが気相法による粉末に比べて凝集してい  
る場合が多く、また溶液中のOH<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Cl<sup>-</sup>  
等の陰イオンが表面へ付着するため油分にな  
いする分散性が悪い。その他に一般に粒度、粒  
度分布、結晶性なども気相法に比べて劣ってい  
る。一方、気相法による酸化鉄微粉末の製造はそ  
の粉末が上記の様に優れた粉体特性を示すに  
もかわらず装置上の問題などから殆ど実用化さ  
れていない。例えば原料として塩化第二鉄を使  
用する方法には塩化第二鉄が吸湿性であること  
や、氯化器の容量の制約がある。また鉄カルボ  
ニル化合物を原料とする方法は黄色透明性X線  
アモルファス酸化鉄錯料の製法としてUSP39189  
85に記載されており、それによると鉄カルボ  
ニル化合物の燃焼に必要な量論以上の酸素と不活  
性ガスが鉄カルボニル化合物1モル当たり0.5  
m<sup>3</sup>以上存在する下で、反応部の温度が580℃  
650℃、接触時間が0.5～5秒、冷却部は250

て2秒以下という条件で熱分解を行えば組成が $C_{0.01-0.05}Fe_{0.99-0.95}O_{2.00-2.05}$ で表されるX線アモルファスの粉末が得られるが、この製法は反応温度および冷却温度と各々の接触時間が厳しく限定されている欠点を持っている。そしていずれの方法も主に3価の鉄の酸化物の合成法であり、金属鉄、ヘマタイト等の副生を防ぐため酸素量の厳密な調節が必要な2価の鉄を含むマグネタイト微粒子の製造法は殆ど確立されていない。

(問題を解決するための手段)

本発明に係るマグネタイト微粒子の製造法は式、 $FeO \cdot Fe_2O_3$ で示されるマグネタイト微粉末を酸素共存下における鉄カルボニル化合物の気相熱分解によって合成することを特徴とするものである。

以下本発明を詳細に説明する。

本発明においては原料としては揮発性の鉄カルボニル化合物の中から適宜選択したものを用いられる。

3

不活性ガスはアルゴン、窒素、二酸化炭素等の中から選ばれるガスが使用される。また各反応ガスの成分を希釈するには任意の量の不活性ガスを共存させれば良い。そして生成するマグネタイト微粉末を捕集器に収集する。

以上の様に本発明は鉄カルボニル化合物の気相熱分解を行う際の共存酸素量を適切に選択することによってマグネタイト微粉末を得る製造法を提供するものである。

(発明の効果)

本発明の方法によれば気相法により粒度分布のバラツキの少ないサブミクロンのマグネタイト微粉末を製造することが可能である。また本発明は既に工業化されているカルボニル鉄粉の製造法に基礎をおき、反応温度、共存酸素量も比較的幅広く設定出来る工業化に有利な製法を提供するものである。

(実施例)

実施例1.

温度30℃の鉄ペンタカルボニルを200cc/min

5

鉄カルボニル化合物の蒸気と酸素とを反応装置内で共存させる方法は不活性ガスによって搬送された鉄カルボニル化合物の蒸気を酸素と混合し反応部に導入するのが一般的であるがこの方法に限らず個別の導入管から鉄カルボニル化合物の蒸気と酸素を同時に導入する方法や酸素混合ガスによって反応部へ鉄カルボニル化合物を液体で反応器内に導入し、反応器内で気化させる等の方法であっても良い。

酸素量はモル数にして鉄の0.75~3.25倍の範囲であって更に好ましくは1.0~2.5倍である。酸素量が少ないと金属鉄が、多いとヘマタイト等の3価の鉄の酸化物が生成する。しかしモル数にして鉄の1/6倍以上の二酸化炭素を焼発限界以下になる様に反応管または捕集器に導入すれば酸素量の上限ははずすことが出来る。

反応温度は300℃以上、更に好ましくは500℃以上1000℃以下の温度範囲である。温度が低すぎると金属鉄が副生し、高すぎると反応を進める上で支障はないが工業的には得策ではない。

4

の二酸化炭素で混合器に搬送し、10cc/minの酸素濃度および200cc/minの二酸化炭素と混合した。この酸素と鉄のモル比が1.1、鉄カルボニルの分圧が19mmHgの気体を700℃に加熱された見掛けの接触時間が20秒となる反応部へ導入し生成した黒色粉末を捕集器に捕集した。この黒色生成物のX線回折パターンを測定したところ図1(a)に示す様なスペクトルが得られた、各ピークの面間隔は表1に示す様にASTMカードのマグネタイトの面間隔と一致したのでマグネタイトと同定した。また透過電子顕微鏡によって図2(a)に示す様な粒径の良くそろった400オングストロームの粒状粒子が観察された。

実施例2.

温度30℃の鉄ペンタカルボニルを200cc/minの二酸化炭素と10cc/minの酸素の混合気体によって搬送した。この酸素と鉄のモル比が1.1、鉄カルボニルの分圧が40mmHgの気体を600℃に加熱された見掛けの接触時間が38秒となる反応部へ導入し生成した黒色粉末を捕集器に捕集し

6

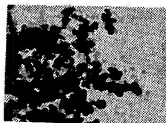
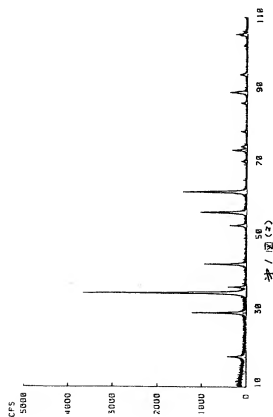
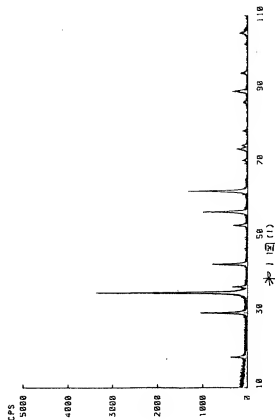
た。この黒色生成物のX線回折パターンを測定したところ図1(b)に示す様なスペクトルが得られた、各ピークの面間隔は表1に示す様にASTMカードのマグネタイトの面間隔と一致したのでマグネタイトと同定した。また透過電子顕微鏡によって図2(b)に示す様な粒径の良くそろった400 オングストロームの粒状粒子が観察された。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明方法によって得られたマグネタイト微粒子のX線回折図を示す。(a)は実施例1に、(b)は実施例2に各々記載の条件で得られた微粒子の回折図(CuK $\alpha$ )である。第2図は本発明方法によって得られたマグネタイト微粒子の電子顕微鏡写真を示す。(a)は実施例1に、(b)は実施例2に各々記載の条件で得られた微粒子の顕微鏡写真を示す。

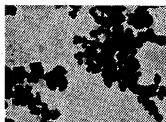
出願人 三菱瓦斯化学株式会社

代理人 井理士 小堀貞文



(2)

2000x  
x 62000



(1)

2000x  
x 62000

昭和61年2月27日

特許庁長官 殿

## 1. 事件の表示

昭和61年特許願第9970号

## 2. 発明の名称

マグネタイト微粒子の製造方法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所(100) 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

名称(446) 三菱瓦斯化学株式会社

代表者 長 野 和 吉

## 4. 代理人

居所(100) 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

三菱瓦斯化学株式会社内

氏名 (9070) 赤野士 小 堀 貞 文  
(電話番号 283-5125)

## 5. 補正の対象

明細書 「発明の詳細な説明」の欄

61.2.27

方式  
審査

## 6. 補正の内容

(1) 第7頁、「4. 図面の簡単な説明」の項の前、  
第9行目に下記の表を挿入する。

表 1

h k l	d (Å)		
	ASTM	実施例(1)	実施例(2)
111	4.852	4.841	4.854
220	2.987	2.958	2.963
311	2.532	2.532	2.534
222	2.4243	2.419	2.416
400	2.0993	2.098	2.098
422	1.7146	1.713	1.711
511	1.6158	1.615	1.615
440	1.4845	1.482	1.484
531	1.4192	1.417	1.418
620	1.3277	1.325	1.326
533	1.2807	1.280	1.281
622	1.2559	1.254	1.254
444	1.2119	1.210	1.211
642	1.1221	1.120	1.121
731	1.0930	1.092	1.093
800	1.0496	1.048	1.048
822	0.9896	0.989	0.988
751	0.9695	0.969	0.969
662	0.9632	0.959	0.959

(2) 第6頁、第8行目および第12行目「(a)」  
をそれぞれ「(1)」に訂正する。(3) 第7頁、第2行目および第6行目「(b)」を  
それぞれ「(2)」に訂正する。

以上